



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 642 840 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
05.04.2006 Patentblatt 2006/14

(51) Int Cl.:
B65D 39/00 (2006.01) B67B 1/03 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05020684.6**

(22) Anmeldetag: **22.09.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **30.09.2004 DE 102004047709**

(71) Anmelder: **Wacker Chemie AG
81737 München (DE)**

(72) Erfinder: **Angermaier, Klaus, Dr.
81825 München (DE)**

(74) Vertreter: **Potten, Holger et al
Wacker Chemie AG
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München (DE)**

(54) **Flaschenkorken mit reduzierter Trichloranisolfreisetzung und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft einen korkhaltigen Flaschenkorken mit einer Oberfläche die mit einer Beschichtung aus einem Elastomer versehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Elastomer unkomplexiertes α -, β -

oder γ -Cyclodextrin oder unkomplexiertes α -, β - oder γ -Cyclodextrinderivat enthält.

EP 1 642 840 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Flaschenkorken mit einer reduzierten Trichloranisolfreisetzung und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Der Kork-Geschmack von Wein ist eine Folge der von Schimmelpilzen erzeugten, halogenhaltigen, niedermolekularen Aromaten, am bekanntesten dabei das muffig riechende äußerst geruchsintensive 2,4,6-Trichloranisol. In EP 0 210 261 A werden Flaschenkorken mit einem Zweikomponenten-Silikonkautschuk in einem Vakuumverfahren imprägniert. Der Vorteil dieses Verfahrens ist es, Korken minderer Qualität mit verbesserten Dichtungseigenschaften auszustatten sowie die Extraktion aromatischer, den Geschmack des Getränks beeinträchtigender Korkbestandteile, wie Trichloranisol, zu reduzieren, und den Korken dadurch aufzuwerten. In EP 1 135 301 B1 werden Flaschenkorken an der den Getränken zugewandten Seite mit einer Scheibe aus Siliconelastomer ausgestattet, die die Migration von Trichloranisol aus dem Flaschenkorken in das Getränk unterbinden soll. Der Nachteil dieser Flaschenkorken ist, dass das Siliconelastomer niedermolekulare aromatische Verbindungen gut aufnimmt und damit nicht als Barriere für solche Substanzen wirken kann. Vielmehr beruht die Wirkung der in der Literatur beschriebenen Verfahren darauf, dass sich für die aromatischen Verbindungen ein chemisches Gleichgewicht zwischen den Phasen Siliconelastomer und Flüssigkeit einstellt, bei welchem ein Teil der aromatischen Verbindung im Silicon dauerhaft absorbiert wird.

[0003] Aus DE 10 147 626 A1 ist ein Verfahren zur Imprägnierung von Flaschenkorken bekannt, bei dem die Flaschenkorken mit zu Elastomeren vernetzbaren Siliconkautschukmassen, die Organopolysiloxane mit 1,0 bis 2,0 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen, imprägniert werden. Auch bei diesen Flaschenkorken besteht der o.g. Nachteil weiterhin.

[0004] Es bestand die Aufgabe, einen korkhaltigen Flaschenkorken zur Verfügung zu stellen, der eine reduzierte Trichloranisolfreisetzung aufweist.

[0005] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass eine Oberfläche des Flaschenkorkens mit einer Beschichtung aus einem Elastomer versehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass das Elastomer unkomplexiertes α -, β - oder γ -Cyclodextrin oder unkomplexiertes α -, β - oder γ -Cyclodextrinderivat enthält.

[0006] Unter korkhaltigen Flaschenkorken sind vorzugsweise Stopfen aus Kork zum Verschließen von Getränkeflaschen, wie beispielsweise Weinflaschen, zu verstehen.

[0007] Bei dem α -, β - oder γ -Cyclodextrin oder einem α -, β - oder γ -Cyclodextrinderivat kann es sich um alle bisher bekannten Cyclodextrin(derivate) handeln, es kann sich auch um eine Mischungen der genannten Substanzen handeln.

[0008] Vorzugsweise handelt es sich um α -, β - oder γ -Cyclodextrin oder ein Cyclodextrin-Derivat ausgewählt aus der Gruppe der alkylierten, hydroxyalkylierten, acylierten und Sulfoalkylether substituierten α -, β - oder γ -Cyclodextrine.

[0009] Bevorzugt sind die nicht derivatisierten α -, β - oder γ -Cyclodextrine, insbesondere das γ -Cyclodextrin.

[0010] Im Folgenden umfasst der Begriff Cyclodextrin (CD) auch Cyclodextrinderivate.

[0011] Das Elastomer enthält vorzugsweise 0,01 bis 40 Gew.-% CD, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%. Die Gew.-% Angabe bezieht sich dabei auf das Gesamtgewicht des Elastomer.

[0012] Durch den Gehalt an unkomplexiertem CD im Elastomer wird ein wesentlich größerer Anteil an Trichloranisol absorbiert als es aus dem Stand der Technik bekannt ist.

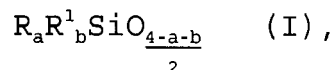
[0013] Prinzipiell ist jedes Elastomer, welches unkomplexiertes CD enthält, als Beschichtung für einen Korken geeignet. Ein CDhaltiges Elastomer ist dadurch erhältlich, dass CD in das Elastomer eingearbeitet wird. Dies kann je nach Art des Elastomers vor, während oder nach der Herstellung des Elastomers geschehen. Vorzugsweise erfolgt die Einarbeitung des CDs in einer für die Einarbeitung eines Füllstoffs in das Elastomer bekannten Weise.

[0014] Das Elastomer, in welches das CD eingearbeitet wird, ist vorzugsweise erhältlich aus einer vernetzbaren Siliconkautschukmasse, enthaltend

- (1) Organopolysiloxane, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,
- (2) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen,
- (3) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen fördernde Katalysatoren und gegebenenfalls
- (4) die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren,
- oder
- (5) Organopolysiloxane, die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, und
- (6) die radikalische Vernetzung von aliphatische Mehr- und Einfachbindungen fördernden Peroxiden,
- oder
- (7) Organopolysiloxane, die Reste mit Hydroxylgruppen aufweisen,
- (8) als Vernetzer Siloxane mit Si-gebundenen, hydrolysierbaren Gruppen und
- (9) die Hydrolyse dieser Gruppen unter Ausbildung von Si-O-Si Brücken fördernde Katalysatoren.

[0015] Die erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxane sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Siliciumchemie gängigen Verfahren herstellbar.

[0016] Als Organopolysiloxane (1) werden vorzugsweise lineare oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest und

R¹ gleich oder verschieden ist, einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit terminaler, aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,

a 0, 1, 2 oder 3,

b 0, 1 oder 2

und die Summe a+b<3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Organopolysiloxane der Formel (I) pro Molekül mindestens 2 Reste R¹ enthalten, verwendet.

[0017] R ist vorzugsweise ein von aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen freier Kohlenwasserstoffrest. Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α- und der β-Phenylethylrest.

[0018] Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest

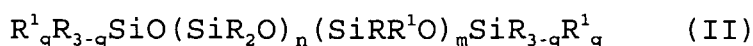
[0019] Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R um einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei der Methylrest besonders bevorzugt ist.

[0020] Beispiele für Reste R¹ sind Alkenylreste, wie der Vinyl-, 5-Hexenyl-, Cyclohexenyl-, 1-Propenyl-, Allyl-, 3-Butenyl- und 4-Pentenylrest, und Alkynylreste, wie der Ethinyl-, Propargyl- und 1-Propinylrest.

[0021] Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest R¹ um Alkenylreste, wobei der Vinylrest besonders bevorzugt ist.

[0022] Es kann eine Art von Organopolysiloxan (1) oder verschiedene Arten von Organopolysiloxanen (1) eingesetzt werden.

[0023] Bevorzugt als Organopolysiloxane (1) sind solche der allgemeinen Formel



wobei R und R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben

g 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 1, bedeutet,

m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5000 ist und

n eine ganze Zahl von 70 bis 10 000 ist,

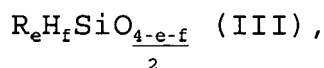
mit der Maßgabe, daß die Organopolysiloxane der Formel (II) pro Molekül mindestens 2 Reste R¹ enthalten.

[0024] Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (II) so verstanden werden, daß n Einheiten -(SiR₂O)- und m Einheiten -(SiRR₁O)- in beliebiger Weise, beispielsweise als Block oder statistisch, im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

[0025] Die Organopolysiloxane (1) besitzen eine durchschnittliche Viskosität von vorzugsweise 100 bis 100 000 000 mPa.s bei 25°C.

[0026] Als Vernetzer werden Organopolysiloxane (2) bei der Additionsvernetzung der erfindungsgemäßen Siliconkautschukmassen eingesetzt.

Als Organopolysiloxane (2) werden vorzugsweise lineare, cyclische oder verzweigte Organopolysiloxane aus Einheiten der allgemeinen Formel



wobei

R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

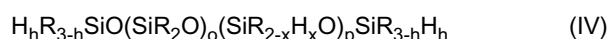
e 0, 1, 2 oder 3,

f 0, 1 oder 2

und die Summe von e+f<3 ist,

mit der Maßgabe, daß die Organopolysiloxane der Formel (III) 1,0 bis 2,0 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen, verwendet.

[0027] Bevorzugt werden als Organopolysiloxane (2) solche der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

h 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0,

o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1 000, vorzugsweise 0,

p eine ganze Zahl von 1 bis 1 000, vorzugsweise 40 bis 70 und,

x 1 oder 2, vorzugsweise 1, ist,

mit der Maßgabe, daß die Organopolysiloxane der Formel (IV) 1,0 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 1,7 Gew.-%, Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen, verwendet.

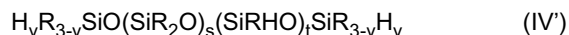
[0028] Im Rahmen dieser Erfindung soll Formel (IV) so verstanden werden, dass o Einheiten - (SiR₂O) - und p Einheiten (SiR_{2-x}H_xO) - in beliebiger Weise, beispielsweise als Block oder statistisch, im Organopolysiloxanmolekül verteilt sein können.

Beispiele für Organopolysiloxane (2) sind insbesondere Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Methylhydrogen-siloxan-, Dimethylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylhydrogensiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Trimethylsiloxan-, Dimethylsiloxan- und Methylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Diphenylsiloxan- und Trimethylsiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogen-siloxan-, Phenylmethylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten, Mischpolymerisate aus Methylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan-, Diphenylsiloxan-, Trimethylsiloxan- und/oder Dimethylhydrogensiloxaneinheiten sowie Mischpolymerisate aus Dimethylhydrogensiloxan-, Trimethylsiloxan-, Phenylhydrogensiloxan-, Dimethylsiloxan- und/oder Phenylmethylsiloxaneinheiten.

[0029] Es kann eine Art von Organopolysiloxan (2) oder verschiedene Arten von Organopolysiloxanen (2) eingesetzt werden.

[0030] Die Organopolysiloxane (2) besitzen eine durchschnittliche Viskosität von vorzugsweise 10 bis 100 000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 10 bis 500 mPa.s bei 25°C, besonders bevorzugt 10 bis 30 mPa.s bei 25 °C.

[0031] Neben den an Si-gebundenen Wasserstoff reichen Organopolysiloxanen (2) können die erfindungsgemäßen Massen auch Organopolysiloxane (2') der allgemeinen Formel



wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

v 0, 1 oder 2,

s 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1 000

t 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1 000 ist,

mit der Maßgabe, daß die Organopolysiloxane der Formel (IV') mindestens 2 Si-gebundene Wasserstoffatome pro Molekül enthalten aber weniger als 1,0 Gew.-% Si-gebundenen Wasserstoff aufweisen, enthalten.

[0032] Mit v=1 und t=0 in Formel (IV') handelt es sich beispielsweise um α,ω-Dihydrogenorganopolysiloxane, die als Kettenverlängerer agieren.

[0033] Die Organopolysiloxane (2') besitzen eine durchschnittliche Viskosität von vorzugsweise 10 bis 100 000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 10 bis 500 mPa.s bei 25°C.

[0034] Organopolysiloxan (2) wird bei den erfindungsgemäßen Siliconkautschukmassen vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1), eingesetzt.

[0035] Organopolysiloxan (2') wird bei den erfindungsgemäßen Siliconkautschukmassen vorzugsweise in Mengen

von 0 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1), eingesetzt.

[0036] Als die Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung fördernde Katalysatoren (3), können auch bei den erfindungsgemäßen Siliconkautschukmassen die gleichen Katalysatoren eingesetzt werden, die auch bisher zur Förderung der Anlagerung von Si-gebundenem Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindung eingesetzt werden konnten. Bei den Katalysatoren handelt es sich vorzugsweise um ein Metall aus der Gruppe der Platinmetalle oder um eine Verbindung oder einen Komplex aus der Gruppe der Platinmetalle. Beispiele für solche Katalysatoren sind metallisches und feinverteiltes Platin, das sich auf Trägern, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Aktivkohle befinden kann, Verbindungen oder Komplexe von Platin, wie Platinhalogenide, z.B. PtCl_4 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Platin-Olefin-Komplexe, Platin-Alkohol-Komplexe, Platin-Alkoholat-Komplexe, Platin-Ether-Komplexe, Platin-Aldehyd-Komplexe, Platin-Keton-Komplexe, einschließlich Umsetzungsprodukten aus $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Cyclohexanon, Platin-Vinyl-siloxan-Komplexe, wie Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetra-methyl-disiloxan-Komplexe mit oder ohne Gehalt an nachweisbarem anorganisch gebundenem Halogen, Bis-(gamma-picolin)-platindichlorid, Trimethyldipyridin-platindichlorid, Dicyclopentadienplatindichlorid, Dimethyl-sulfoxydethylenplatin-(II)-di-chlorid, Cyclooctadien-Platindichlorid, Norbornadien-Platindichlorid, Gamma-picolin-Platindichlorid, Cyclopentadien-Platindichlorid, sowie Umsetzungsprodukte von Platintetrachlorid mit Olefin und primärem Amin oder sekundärem Amin oder primärem und sekundärem Amin, wie das Umsetzungsprodukt aus in 1-Octen gelöstem Platintetrachlorid mit sec.-Butylamin oder Ammonium-Platinkomplexe.

[0037] Der Katalysator (3) wird bei den erfindungsgemäßen Siliconkautschukmassen vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, jeweils berechnet als elementares Platin und bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1) und (2), eingesetzt.

[0038] Als Inhibitoren (4) können auch bei den erfindungsgemäßen Siliconkautschukmassen alle Inhibitoren verwendet werden, die auch bisher für den gleichen Zweck verwendet werden konnten.

[0039] Beispiele für Inhibitoren (4) sind 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan, Benzotriazol, Dialkylformamide, Alkylthioharnstoffe, Methylthioacetoxim, organische oder siliciumorganische Verbindungen mit einem Siedepunkt von mindestens 25°C bei 1012 mbar (abs.) und mindestens einer aliphatischen Dreifachbindung, wie 1-Ethynylcyclohexan-1-ol, 2-Methyl-3-butin-2-ol, 3-Methyl-1-pentin-3-ol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol und 3,5-Dimethyl-1-hexin-3-ol, 3,7-Dimethyl-oct-1-in-6-en-3-ol, eine Mischung aus Diallylmalolat und Vinylacetat, Maleinsäuremonoester, und Inhibitoren wie die Verbindung der Formel $\text{HC}=\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen "Dehydrolinalool" bei der Fa. BASF.

[0040] Der Inhibitor (4) wird in Mengen von vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1) und (2), eingesetzt.

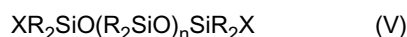
[0041] Für die Organopolysiloxane (5), ihre bevorzugten und besonders bevorzugten Ausführungsformen sowie Beispiele gelten die entsprechenden Ausführungen zu den Organopolysiloxanen (1).

[0042] Als Peroxide (6) werden organische Peroxide, die als Quelle für freie Radikale dienen, eingesetzt. Beispiele für organische Peroxide sind Acylperoxide, wie Dibenzoylperoxid, Bis-(4-chlorbenzoyl)-peroxid, Bis-(2,4-dichlorbenzoyl)-peroxid und Bis-(4-methylbenzoyl)-peroxid; Alkylperoxide und Arylperoxide, wie Di-tert.-butylperoxid, 2,5-Bis-(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, Dicumylperoxid und 1,3-Bis-(tert.-butylperoxy-isopropyl)-benzol; Perketale, wie 1,1-Bis-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan; Perester, wie Diacetylperoxydicarbonat, tert.-Butylperbenzoat, Tert.-butylperoxy-isopropyl-carbonat, Tert.-butylperoxy-isononanoat, Dicyclohexylperoxydicarbonat und 2,5-Dimethylhexan-2,5-diperbenzoat.

[0043] Es kann eine Art von organischem Peroxid, es kann auch ein Gemisch von mindestens zwei verschiedenen Arten von organischen Peroxiden eingesetzt werden.

[0044] Vorzugsweise werden Peroxide in Mengen von 0,01 bis 5,0 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 1,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Diorganopolysiloxane, in den erfindungsgemäßen Massen eingesetzt.

[0045] Als Organopolysiloxane (7) werden vorzugsweise solche der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,

X eine Hydroxylgruppe und

n eine ganze Zahl von mindestens 10 bedeutet, eingesetzt.

[0046] Die Hydroxylgruppen X in der oben angegebenen Formel (V) können, falls erwünscht, vollständig oder teilweise durch andere kondensationsfähige Gruppen, wie Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen je Gruppe, ersetzt sein.

[0047] Innerhalb bzw. entlang der Siloxankette der Organopolysiloxane der oben angegebenen Formel (V) können, was durch derartige Formeln üblicherweise nicht dargestellt wird, zusätzlich zu den Diorganosiloxaneinheiten R_2SiO noch andere Siloxaneinheiten vorliegen. Beispiele für solche anderen, meist nur als Verunreinigung vorliegenden Silo-

EP 1 642 840 A1

xaneinheiten sind solche der Formeln $\text{RSiO}_{3/2}$, $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ und $\text{SiO}_{4/2}$, wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat.

[0048] Es kann eine Art von Organopolysiloxan oder mehrere Arten von Organopolysiloxanen eingesetzt werden.

[0049] Die Organopolysiloxane weisen eine Viskosität von vorzugsweise 50 bis 80000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 1000 bis 20000 mPa.s bei 25°C auf.

5 **[0050]** Als Vernetzer (8) werden eingesetzt vorzugsweise feuchtigkeitsempfindliche Silane der allgemeinen Formel



und/oder deren Teilhydrolysate, die bevorzugt 2 bis 10 Siliciumatome aufweisen,

10 wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,

x 0 oder 1 ist und

Z gleiche oder verschiedene hydrolysierbarer Rest ausgewählt aus der Gruppe Acyloxy-, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffoxy-, Amino-, Oxim-, Amid-, Aminoxy- und Enoxyrest bedeutet.

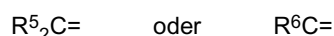
15 **[0051]** Vorzugsweise handelt es sich bei den für Z genannten Resten um

Acyloxygruppen	-OCOR
gegebenenfalls substituierte	
Kohlenwasserstoffoxygruppen	-OR ³
Aminogruppen	-NR ⁴ ₂
Oximgruppen	-ON=A
	R ⁴ O
Amidgruppen	-N-C-R ²
Aminoxygruppen	-O-NR ⁴ ₂
Enoxygruppen	-O-C=C-R ⁴
	R ²

wobei R² einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

R³ einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

40 R⁴ Wasserstoff oder gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und A gleiche oder verschiedene Reste der Formel



45 bedeuten, wobei R⁵ gleiche oder verschiedene, einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen je Rest und R⁶ einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 6 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, verwendet.

[0052] Beispiele für Acyloxygruppen sind Acetoxy- und Formyloxygruppen und 2-Ethylhexanoxygruppen.

50 **[0053]** Beispiele für Kohlenwasserstoffoxygruppen sind Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy-, Isopropyloxy-, n-Butyloxygruppen.

[0054] Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffoxygruppen sind durch Alkoxygruppen substituierte Kohlenwasserstoffoxygruppen, wie Methoxyethylenoxy-, Ethoxyethylenoxy- und Methoxyisopropylenoxygruppen.

[0055] Beispiele für Aminogruppen sind n-Butylamino-, sec.-Butylamino- und Cyclohexylaminogruppen.

55 **[0056]** Beispiele für Oximgruppen sind Methylethylketoximgruppen Methylisobutylketoximgruppen, Methyl n-amyloxygruppen und Dimethylketoximgruppen.

[0057] Beispiele für Amidgruppen sind n-Methylbenzamidogruppen und n-Methylacetamidogruppen.

[0058] Ein Beispiel für eine Aminoxygruppe ist die Hydroxylamingruppe.

[0059] Ein Beispiel für eine Enoxygruppe ist die Isoprenoxygruppe.

[0060] Für die Vernetzung von kondensationsvernetzenden 2-Komponentenmassen wird unmittelbar vor der Anwendung die Härterkomponente zugemischt. Diese Härterkomponente ist vorzugsweise ein Tetraalkoxysilan, bevorzugt Tetraethyl- oder Tetrapropylsilicat.

[0061] Als Katalysator (9) werden die dem Fachmann bekannten Kondensationskatalysatoren verwendet.

[0062] Beispiele für Kondensationskatalysatoren sind Butyltitanate und organische Zinnverbindungen, wie Di-n-butylzinndiacetat, Di-n-butylzinndilaurat und Umsetzungsprodukte von je Molekül mindestens zwei über Sauerstoff an Silicium gebundene, gegebenenfalls durch eine Alkoxygruppe substituierte, einwertige Kohlenwasserstoffreste als hydrolysierbare Gruppen aufweisendem Silan oder dessen Oligomer mit Diorganozinndiacylat, wobei in diesen Umsetzungsprodukten alle Valenzen der Zinnatome durch Sauerstoffatome der Gruppierung



bzw. durch SnC-gebundene, einwertige organische Reste abgesättigt sind. Die Herstellung derartiger Umsetzungsprodukte ist in US 4 460 761 (ausgegeben 17. Juli 1984, A. Schiller et al., Wacker-Chemie GmbH) eingehend beschrieben.

[0063] Die Siliconkautschukmassen können weitere Bestandteile wie Füllstoffe (10), wie verstärkende und nicht verstärkende Füllstoffe und harzartige Organopolysiloxane, wie MQ-Harze (11), enthalten.

[0064] Beispiele für verstärkende Füllstoffe (11a), also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, sind pyrogen hergestellte Kieselsäure, gefällte Kieselsäure oder Silicium-Aluminium-Mischoxide mit einer BET-Oberfläche von mehr als 50 m²/g. Die genannten Füllstoffe können hydrophobiert sein, beispielsweise durch Behandlung mit Organosilanen, -silazanen oder -siloxanen oder durch Veretherung von Hydroxylgruppen zu Alkoxygruppen. Bevorzugt sind pyrogen hergestellte Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von mindestens 100 m²/g.

[0065] Die Siliconkautschukmassen enthalten verstärkende Füllstoffe (11a) in Mengen von vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%.

[0066] Beispiele für nicht verstärkenden Füllstoffe (11b), also Füllstoffe mit einer BET-Oberfläche von weniger als 50 m²/g, sind Pulver aus Quarz, Cristobalit, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Zirkoniumsilikat, Montmorillonite, wie Bentonite, Zeolithe einschließlich der Molekularsiebe, wie Natriumaluminiumsilikat, Metalloxide, wie Eisenoxid, Zinkoxid, Titandioxid und Aluminiumoxid bzw. deren Mischoxide, Metallhydroxide, wie Aluminiumhydroxid, Metallcarbonate, wie Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Zinkcarbonat, Metallsulfate, wie Bariumsulfat, Gips, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Bor-nitrid, Glas-, Kohle- und Kunststoffpulver und Glas- und Kunststoffhohlkugeln.

[0067] Die Siliconkautschukmassen enthalten nicht verstärkende Füllstoffe in Mengen von vorzugsweise 0 bis 50 Gew.-%.

[0068] Es kann eine Art von Füllstoff, es kann aber auch ein Gemisch von mindestens zwei Füllstoffen eingesetzt werden.

[0069] Die harzartigen Organopolysiloxane enthalten vorzugsweise monofunktionelle (M) und tri- (T) und/oder tetrafunktionelle (Q) Einheiten, gegebenenfalls auch difunktionelle (D) Einheiten. Bevorzugt sind die sogenannten MQ-Harze (11), die aus monofunktionellen und tetrafunktionellen Einheiten bestehen.

Die monofunktionellen Einheiten können als funktionelle Gruppen ungesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie Alkenylgruppen oder Si-gebundenen Wasserstoff enthalten.

Bevorzugt sind MQ-Harze (11) aus Einheiten der Formeln



wobei R⁵ ein Rest R, ein Wasserstoffatom oder ein Rest R¹ ist und R und R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben, und die Einheiten der Formel R⁵R₂SiO_{1/2} gleich oder verschieden sein können.

[0070] Das Verhältnis von M-Einheiten der Formel R⁵R₂SiO_{1/2} zu Q-Einheiten der Formel SiO_{4/2} beträgt vorzugsweise 4:1 bis 1:2.

[0071] Beispiele für MQ-Harze (12a) mit ungesättigten M-Einheiten sind solche aus Einheiten der Formeln SiO_{4/2} und R¹R₂SiO_{1/2} und gegebenenfalls R₃SiO_{1/2},

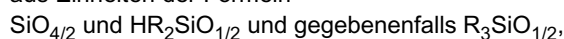
d.h. MQ-Harze mit ausschließlich ungesättigten M-Einheiten

oder MQ-Harze mit gesättigten und ungesättigten M-Einheiten

wobei R und R¹ die oben dafür angegebene Bedeutung haben und das Verhältnis von M-Einheiten R¹R₂SiO_{1/2} und gegebenenfalls R₃SiO_{1/2} zu Q-Einheiten SiO_{4/2} vorzugsweise 4:1 bis 1:2 beträgt und das Verhältnis von gesättigten M-Einheiten R₃SiO_{1/2} zu ungesättigten M-Einheiten R¹R₂SiO_{1/2} vorzugsweise 10:1 bis 0:1.

[0072] Die MQ-Harze (12a), werden vorzugsweise in Mengen von 0 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1), eingesetzt.

[0073] Weitere Beispiele für MQ-Harze (12b) mit Si-gebundenem Wasserstoff aufweisenden M-Einheiten sind solche aus Einheiten der Formeln



d.h. MQ-Harze, die nur M-Einheiten mit Si-gebundenem Wasserstoff enthalten, oder MQ-Harze, die M-Einheiten mit und ohne Si-gebundenem Wasserstoff enthalten, die bei additionsvernetzenden zwei Komponenten Mischungen vorzugsweise in der Komponente (B) enthalten sind, wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat und das Verhältnis von M-Einheiten $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ und gegebenenfalls $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ zu Q-Einheiten $\text{SiO}_{4/2}$ vorzugsweise 4:1 bis 1:2, beträgt und das Verhältnis von M-Einheiten $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ zu M-Einheiten $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ vorzugsweise 10:1 bis 0:1 beträgt.

[0074] Die MQ-Harze (12b) werden vorzugsweise in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Organopolysiloxane (1), eingesetzt.

[0075] Organopolysiloxan (2) ist in einer solchen Menge in der vernetzbaren Siliconkautschukmasse enthalten, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen in Organopolysiloxan (2) zu Si-gebundenem Rest R^1 mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung in Organopolysiloxan (1) und MQ-Harz (12a) (Verhältnis $\text{SiH}_{\text{siloxan}(2)}/\text{C}=\text{C}_{\text{gesamt}}$) vorzugsweise 0,01 bis 10,0, bevorzugt 0,1 bis 2,0 beträgt.

[0076] Die Gesamtmenge aller SiH-Gruppen in den erfindungsgemäßen Siliconkautschukmassen ist derart, dass das Molverhältnis von SiH-Gruppen in Organopolysiloxan (2), (2') und MQ-Harz (12b) zu Si-gebundenem Rest R^1 mit aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung in Organopolysiloxan (1) und MQ-Harz (12a) (Verhältnis $\text{SiH}_{\text{gesamt}}/\text{C}=\text{C}_{\text{gesamt}}$) vorzugsweise 1,0 bis 10,0, bevorzugt 1,7 bis 5,0 beträgt.

[0077] Die oben genannten Mischungen können als eine oder auch als zwei Komponenten vorliegen. CD sowie die weiteren Bestandteile (10) und (11) können bei zwei Komponenten Mischungen in der Komponente (A) und/oder (B) enthalten sein. Bevorzugt werden die Cyclodextrine oder Cyclodextrinderivate der Siliconmischung unmittelbar vor der Verarbeitung zugesetzt.

[0078] Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Flaschenkorken.

[0079] Ein Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Flaschenkorken in eine fließfähige, additionsvernetzende Siliconkautschukmasse, z.B. hergestellt aus den Komponenten CD, (1), (2), (3), (4), (10) und (11) getaucht wird, und anschließend die überschüssige Siliconkautschukmasse von dem Flaschenkorken entfernt wird und die Siliconkautschukmasse vernetzt wird.

[0080] Ein weiteres Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein hochviskoses, additionsvernetzendes Silicon, z.B. hergestellt aus den Komponenten (1), (2), (3), (4), (5) und (10) oder aus den Komponenten (1), (5), (6) und (10) mittels Pressvulkanisation des Silicons zu einem runden Formartikel geformt wird und der Formartikel mittels eines Silikonklebers, bevorzugt ein dem Fachmann als Essigsäure vernetzender RTV-1 bekannter Silikon, an die Stirnseite eines Flaschenkorkens angeklebt wird.

[0081] Ein weiteres Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein pastöses, additionsvernetzendes Silicon, z.B. hergestellt aus den Komponenten (1), (2), (3), (4), (10) und (11) mittels Pressvulkanisation des Silicons zu einem runden Formartikel im Spritzgussverfahren geformt wird und dieser Formartikel mittels eines Silikonklebers, bevorzugt ein dem Fachmann als Essigsäure vernetzender RTV-1 bekannter Silikon, an die Stirnseite eines Flaschenkorkens geklebt wird.

[0082] Ein weiteres Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein kondensationsvernetzendes, aus zwei Komponenten zusammengesetztes Silicon, z.B. hergestellt aus den Komponenten: (1), (7), (8), (9), und (10) auf die dem Getränk zugewandten Seite eines Flaschenkorkens aufgetragen wird und anschließend ein Aushärten und Anhaften des Silicons direkt am Flaschenkorken bei Raumtemperatur erfolgt.

[0083] Ein weiteres Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein kondensationsvernetzendes, z.B. aus einer Komponente zusammengesetztes Silicon, hergestellt aus den Komponenten (1), (7), (8), (9), und (10) auf die einem Getränk zugewandten Seite des Flaschenkorkens aufgetragen und bei Raumtemperatur ausgehärtet wird. Dabei haftet das Silicon direkt am Flaschenkorken an.

[0084] Ein weiteres Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein in einer geschlossenen Trommel rotierender Korken mit einem Silicon besprüht und dadurch an seiner Oberfläche benetzt wird und das Silicon anschließend bei Raumtemperatur ausgehärtet wird.

[0085] Ein weiteres Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein hochviskoses, additionsvernetzendes Silicon, z.B. hergestellt aus den Komponenten (1), (2), (3), (4), (5) und (10) oder aus den Komponenten (1), (5), (6) und (10) mit Korkstücken vermengt wird und die Masse mittels Pressvulkanisation des Silicons zu einem stopfenförmigen Artikel geformt wird.

[0086] Als Flaschenkorken werden vorzugsweise handelsübliche Flaschenkorken mit einem Gewicht von vorzugsweise 2,5 bis 4,0 g verwendet.

[0087] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele 1 bis 4:

[0088] Die in den Tabellen 1 bis 4 angegebenen Bestandteile werden gemischt und es wird jeweils eine Komponente A und B hergestellt.

[0089] Die jeweils erhaltenen Komponenten A und B werden dann im Verhältnis 1:1 gemischt.

EP 1 642 840 A1

Tabelle 1:

Komponente A	Gew.-teile	Komponente B	Gew.-teile
Vi-Polymer 20.000	535	Vi-Polymer 20.000	300
Vi-Polymer 1.000	535	Vi-Polymer 1.000	300
HDK	30	H 1000	500
Pt Katalysator	4,2	H-Siloxan	2
Inhibitor	0,6		
Cavamax W7	110	Cavamax W7	110

Tabelle 2:

Komponente A	Gew.-teile	Komponente B	Gew.-teile
Vi-Polymer 1.000	500	Vi-Polymer 1.000	520
HDK	30	QM-H Harz	10
Pt Katalysator	2,1	H-Siloxan	0,5
Inhibitor	0,4		
Cavamax W7	220	Cavamax W7	220

Tabelle 3:

Komponente A	Gew.-teile	Komponente B	Gew.-teile
Vi-Polymer 7.000	400	Vi-Polymer 7.000	500
QM-Vi Harz	100	Metalloxide	2
Pt Katalysator	6,4	H-Siloxan	4
Inhibitor	1,0		
Cavamax W6	10	Cavamax W6	10

Tabelle 4

Komponente A	Gew.-teile	Komponente B	Gew.-teile
Vi-Polymer 20.000	210	Vi-Polymer 20.000	195
Vi-Polymer 1.000	725	Vi-Polymer 1.000	610
QM-Vi Harz	140	QM-Vi Harz	120
Metalloxide	20	Vernetzer 525	162
Pt Katalysator	2,0	H-Siloxan	10
		Inhibitor	0,3
Cavamax W8	220	Cavamax W8	220

[0090] Die beiden Komponenten werden vermischt. Anschließend werden die Korkstopfen in diese Mischung getaucht und Vakuum angelegt. Das Silicon dringt in die Hohlräume des Korken ein. Nach 5 bis 20 Minuten wird das Vakuum gebrochen und Druck auf den Behälter gegeben, um eine möglichst vollständige Benetzung zu erzielen. Nach dem Ablassen des Überdrucks wird überschüssiges Silicon von der Oberfläche der Korken entfernt und das Silicon am Korken gehärtet. Das Härten geschieht bei einer Temperatur zwischen 20 und 200°C, bevorzugt zwischen 40 und 80°C.

EP 1 642 840 A1

Beispiel 5:

[0091] Die in Tabelle 5 angegebenen Bestandteile werden zu einer Komponente gemischt.

5

Tabelle 5:

10

15

Komponente	Gew.-teile
V Polymer 1200 A	700
HDK	100
Vernetzer 525	50
Pt Katalysator	0,1
Inhibitor	0,2
Cavamax W8	200

Beispiel 6:

20

[0092] Die in der Tabelle 6 angegebenen Bestandteile werden gemischt und es wird jeweils eine Komponente A und B hergestellt.

[0093] Die erhaltenen Komponenten A und B werden dann im Verhältnis 1:1 gemischt.

25

Tabelle 6:

30

Komponente A	Gew.-teile	Komponente B	Gew.-teile
Vi-Polymer 20.000	400	Vi-Polymer 20.000	400
HDK	50	HDK	50
Pt Katalysator	0,4	Vernetzer 525	1,5
Inhibitor	0,4		
Cavasol W8	40	Cavasol W8	40

35

Beispiel 7:

[0094] Die in Tabelle 7 angegebenen Bestandteile werden zu einer Komponente gemischt.

40

Tabelle 7:

45

Komponente	Gew.-teile
V Polymer 1200 A	700
HDK	150
Metalloxide	150
Peroxid	10
Cavamax W8	100

50

[0095] Die Mischung aus Beispiel 5 oder 7 oder die vereinigte Mischung der beiden Komponenten aus Beispiel 6 wird in einem für diese Stoffe typischen Spritzguss oder Compression Moulding Verfahren zu Formteilen verarbeitet. Diese Formteile werden mit dem Korkstopfen in geeigneter Weise verbunden. Dies kann durch Verkleben mit einem Siliconkleber oder durch mechanisches Fixieren oder einer Kombination aus Beiden geschehen.

55

[0096] Auch kann die Mischung aus Beispiel 5 oder 7 oder die vereinigte Mischung der beiden Komponenten aus Beispiel 6 mit Stücken von Kork vermengt werden und dieser Compound durch die Vulkanisation des Siliconteils in einem für diese Stoffe typischen Spritzguss oder Compression Moulding Verfahren zu Verschlussstopfen verarbeitet werden.

EP 1 642 840 A1

Beispiel 8:

[0097] Die in der Tabelle 8 angegebenen Bestandteile werden gemischt und es wird jeweils eine Komponente A und B hergestellt.

[0098] Die erhaltenen Komponenten A und B werden dann im Verhältnis 10:1 gemischt. Die in Tabelle 8 angegebenen Bestandteile werden zu einer Komponente gemischt.

Tabelle 8:

Komponente A	Gew.-teile	Komponente B	Gew.-teile
OH-Polymer 20.000	400	Vi-Polymer 20.000	400
HDK	20	Sn Katalysator	2,4
Metalloxide	100	Alkoxy Vernetzer	20
Wasser	0,4		
Cavamax W8	100	Cavamax W8	100

Beispiel 9:

[0099] Die in Tabelle 9 angegebenen Bestandteile werden zu einer Komponente gemischt.

Tabelle 9:

Komponente	Gew.-teile
OH Polymer 20,000	500
HDK	50
Metalloxide	50
ES 15	10
Ti(BuO) ₄	0,4
Cavasol W6	80

[0100] Die vereinigte Mischung der beiden Komponenten aus Beispiel 8 oder die Mischung aus Beispiel 9 wird auf die später dem Wein zugerichteten Stirnseite des Korken aufgetragen, so dass der Kork keinen oder nur geringen direkten Kontakt zum Wein haben kann. Um eine ausreichend große Menge Silicon zur Aufnahme des TCA zur Verfügung zu stellen, wird in die Stirnseite des Korkens vor dem Auftrag des Silicons bevorzugt eine Vertiefung angebracht. Bevorzugt bildet das Vulkanisat dabei eine mechanische Verankerung im Stopfen aus.

Auch lassen sich Silicone obiger Mischungen aus Beispiel 8 und 9 nacheinander auftragen und somit miteinander kombinieren.

[0101] Bei den in Tabelle 1 bis 9 angegebenen Bestandteilen handelt es sich um folgende Verbindungen, wobei Me=Methylrest und Vi=Vinylrest:

Vi-Polymer 1.000:

Organopolysiloxan der Formel: $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{Vi}$ $n^1=200$ mit einer Viskosität von 1 000 mPa·s bei 25°C

Vi-Polymer 7.000:

Organopolysiloxan der Formel: $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{Vi}$ $n^2=450$ mit einer Viskosität von 7 000 mPa·s bei 25°C

Vi-Polymer 20.000:

Organopolysiloxan der Formel: $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{Vi}$ $n^3=600$ mit einer Viskosität von 20 000 mPa·s bei 25°C

H-Siloxan:

Organopolysiloxan der Formel: $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n\text{SiMe}_3$ $n^4=50$ mit einer Viskosität von 1 000 mPa·s bei 25°C und 1,6 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff.

H 1000:

Organopolysiloxan der Formel: $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{H}$ $n=200$ mit einer Viskosität von 1 000 mPa·s bei 25°C und

0,013 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff.

Vernetzer 525:

Organopolysiloxan der Formel:

$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_n^6(\text{Me}_2\text{SiO})_n^7\text{SiMe}_3$ $n^6+n^7=200$, $n^6:n^7=1:2$

mit einer Viskosität von 400 mPa·s bei 25°C und

0,5 Gew.-% Si-gebundenem Wasserstoff.

V Polymer 1200 A:

Organopolysiloxan der Formel: $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n^8(\text{ViMeSiO})_m\text{SiMe}_2\text{Vi}$ $n^8+m=5000$, $n^8:m=1000:1$

mit einer Viskosität von 10 000 000 mPa·s bei 25°C

OH-Polymer 20.000:

Organopolysiloxan der Formel: $(\text{OH})\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n^9\text{SiMe}_2(\text{OH})$ $n^9=600$

mit einer Viskosität von 20 000 mPa·s bei 25°C

QM-Vi Harz:

Harz aus Einheiten der Formel

$\text{SiO}_{4/2}$ (Q), $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ (M) und $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ (M_v),

mit einem Verhältnis von Q : M : M_v = 1 : 0,1 : 0,6

QM-H Harz:

Harz aus Einheiten der Formel

$\text{SiO}_{4/2}$ (Q), $\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ (M_H),

mit einem Verhältnis von Q : M_H = 1 : 2

Peroxid:

Dicumylperoxid

Alkoxy Vernetzer:

1,2-Bis-(Triethoxysilyl)-ethan

ES 15:

Methyltriacetoxysilan

Sn Katalysator:

Dibuthylzinndiacetat

Cavamax W6:

Cyclohexaamylose (α -CD, käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen Cavamax® W6 bei der Firma Wacker-Chemie GmbH).

Cavamax W7:

Cycloheptaamylose (β -CD käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen Cavamax® W7 bei der Firma Wacker-Chemie GmbH).

Cavamax W8:

Cyclooctaamylose (γ -CD, käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen Cavamax® W8 bei der Firma Wacker-Chemie GmbH).

Cavasol W6:

2-(Hydroxypropyl)-cyclohexaamylose (käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen Cavasol® W6 bei der Firma Wacker-Chemie GmbH).

Cavasol W8:

2-(Hydroxypropyl)-cyclooctaamylose (käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen Cavasol® W8 bei der Firma Wacker-Chemie GmbH).

HDK:

Pyrogen hergestellte Kieselsäure mit einer BET-Oberfläche von 125 m²/g (käuflich erhältlich unter dem Handelsnamen WACKER HDK® S13 bei der Firma Wacker-Chemie GmbH).

Metalloxide:

Mischung aus verschiedenen Metalloxiden enthaltend Titandioxid und Eisenoxiden käuflich erhältlich unter den Handelsnamen Kronos® 2056 bei der Firma Kronos Titan,

SICOTAN® Gelb K 1011 bei der Firma BASF AG und

BAYFERROX® 610 bei der Firma Bayer AG.

Das Mischungsverhältnis dieser drei Stoffe beträgt 10:10:1. Das Mischungsverhältnis wurde so gewählt, um einen dem Naturkorken möglichst ähnlichen Farbton zu erreichen.

Inhibitor: Ethinylcyclohexanol

Pt-Katalysator:

[0102] Lösung eines Platin-1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplexes in Dimethylpolysiloxan mit einem Plattingehalt dieser Lösung von 1 Gew.-%

Beispiel 10:

[0103] Vergleich der Wirksamkeit der Trichloranisolabsorption eines Elastomers und eines CD haltigen Elastomers.

[0104] Das Mengenverhältnis Silicon : Wein beträgt bei einem mit 0,5 - 1,0g Silicon beschichteten Korken in einer 0,7l Flasche Wein etwa 1:1000. Es wurden deshalb 0,1g Siliconvulkanisate gemäß Bsp 1 bis 4 in 100 ml 12%igem Ethanol, welcher eine Anfangskonzentration an TCA von 0,2ppm aufwies gegeben und der Anteil an in der Ethanol Lösung verbleibendem TCA zu verschiedenen Zeitpunkten bestimmt.

[0105] Tabelle 10 zeigt beispielhaft die Ergebnisse für eines der Siliconvulkanisate bei dem zudem noch der CD Gehalt wie angegeben variiert wurde.

Tabelle 10:

No.	Cyclodextrin im Vulkanisat in %	Anteil in der Lösung verbleibendes TCA in %					
		1d	3d	7d	14d	21d	28d
1	23%	50%	40%	20%	15%	5%	5%
2	10%	75%	30%	20%	20%	15%	15%
3	2%	70%	35%	30%	35%	35%	30%
4	0%	75%	70%	60%	60%	60%	60%

[0106] Ein CD-freies Siliconvulkanisat (Stand der Technik) absorbiert innerhalb von 1 Woche etwa 40% des ursprünglich im Ethanol gelösten TCA. Diese 40:60 Verteilung: (TCA im Silicon):(TCA in 12%iger Ethanol Lösung) ist weitgehend unabhängig von der Art des gewählten Silicons. Erst durch die erfindungsgemäße Zugabe eines Cyclodextrins erreicht man eine deutliche Verschiebung des Gleichgewichts hin zum Siliconvulkanisat.

Patentansprüche

1. Korkhaltiger Flaschenkorken mit einer Oberfläche, die mit einer Beschichtung aus einem Elastomer versehen ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer unkomplexiertes α -, β - oder γ -Cyclodextrin oder unkomplexiertes α -, β - oder γ -Cyclodextrin-derivat enthält.
2. Flaschenkorken gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer 0,01 bis 40 Gew.-% CD, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%, enthält.
3. Flaschenkorken gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer unkomplexiertes α -, β - oder γ -Cyclodextrin enthält.
4. Flaschenkorken gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer unkomplexiertes γ -Cyclodextrin enthält.
5. Flaschenkorken gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer erhältlich ist aus einer vernetzbaren Siliconkautschukmasse, enthaltend

- (1) Organopolysiloxane (1), die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen,
- (2) Organopolysiloxane mit Si-gebundenen Wasserstoffatomen,
- (3) die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen fördernde Katalysatoren und gegebenenfalls
- (4) die Anlagerung von Si-gebundenen Wasserstoff an aliphatische Mehrfachbindungen verzögernde Mittel, sogenannte Inhibitoren,
- oder
- (5) Organopolysiloxane (1), die Reste mit aliphatischen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen aufweisen, und
- (6) die radikalische Vernetzung von aliphatische Mehr- und Einfachbindungen fördernden Peroxiden,
- oder
- (7) Organopolysiloxane, die Reste mit Hydroxylgruppen aufweisen,

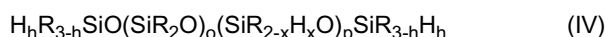
- (8) als Vernetzer Siloxane mit Si-gebundenen, hydrolysierbaren Gruppen und
 (9) die Hydrolyse dieser Gruppen unter Ausbildung von Si-O-Si Brücken fördernde Katalysatoren.

6. Flaschenkorken gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer erhältlich ist aus einer vernetzbaren Siliconkautschukmasse, enthaltend als Organopolysiloxane (1) oder (5) solche der allgemeinen Formel



wobei R gleich oder verschieden ist, einen einwertigen, gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatom(en) je Rest bedeutet, und
 R¹ gleich oder verschieden ist, einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit terminaler, aliphatischer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
 g 0, 1, 2 oder 3, bedeutet,
 m 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 5000 ist und
 n 0 oder eine ganze Zahl von 70 bis 10 000 ist,
 mit der Maßgabe, daß die Organopolysiloxane der Formel (II) pro Molekül mindestens 2 Reste R¹ enthalten.

7. Flaschenkorken gemäß Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer erhältlich ist aus einer vernetzbaren Siliconkautschukmasse, enthaltend als Organopolysiloxane (2) solche der allgemeinen Formel



wobei R die im Anspruch 6 dafür angegebene Bedeutung hat,
 h 0, 1 oder 2,
 o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1 000,
 p eine ganze Zahl von 1 bis 1 000 ist und
 x 1 oder 2 ist.

8. Flaschenkorken gemäß Anspruch 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer erhältlich ist aus einer vernetzbaren Siliconkautschukmasse, enthaltend als Organopolysiloxane (7) solche der allgemeinen Formel



wobei R gleiche oder verschiedene, einwertige, gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest,
 X eine Hydroxylgruppe und
 n eine ganze Zahl von mindestens 10 bedeutet.

9. Flaschenkorken gemäß Anspruch 5, 6 oder 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer erhältlich ist aus einer vernetzbaren Siliconkautschukmasse, enthaltend als Vernetzer (8) feuchtigkeitsempfindliche Silane der allgemeinen Formel



und/oder deren Teilhydrolysate, die bevorzugt 2 bis 10 Siliciumatome aufweisen,
 wobei R die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
 x 0 oder 1 ist und
 Z gleiche oder verschiedene hydrolysierbarer Rest ausgewählt aus der Gruppe Acyloxy-, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffoxy-, Amino-, Oxim-, Amid-, Aminoxy- und Enoxyrest bedeutet.

10. Verfahren zur Herstellung eines Flaschenkorkens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Flaschenkorken in eine fließfähige, additionsvernetzende Siliconkautschukmasse, getaucht wird, und anschließend die überschüssige Siliconkautschukmasse von dem Flaschenkorken entfernt wird und die Siliconkautschukmasse vernetzt wird.

11. Verfahren zur Herstellung eines Flaschenkorkens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein hochviskoses, additionsvernetzendes Silicon, mittels Pressvulkanisation des Silicons zu einem runden Formartikel geformt wird und der Formartikel mittels eines Klebers an die Stirnseite eines Flaschenkorkens angeklebt

wird.

- 5 **12.** Verfahren zur Herstellung eines Flaschenkorkens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein pastöses, additionsvernetzendes Silicon mittels Pressvulkanisation des Silicons zu einem runden Formartikel im Spritzgussverfahren geformt wird und dieser Formartikel mittels eines Klebers an die Stirnseite eines Flaschenkorkens geklebt wird
- 10 **13.** Verfahren zur Herstellung eines Flaschenkorkens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein kondensationsvernetzendes, aus zwei Komponenten zusammengesetztes Silicon, auf die einem Getränk zugewandte Seite eines Flaschenkorkens aufgetragen wird, und anschließend ein Aushärten und Anhaften des Silicons direkt am Flaschenkorken bei Raumtemperatur erfolgt.
- 15 **14.** Verfahren zur Herstellung eines Flaschenkorkens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein kondensationsvernetzendes, aus einer Komponente zusammengesetztes Silicon auf die einem Getränk zugewandte Seite des Flaschenkorkens aufgetragen wird und anschließend ein Aushärten und Anhaften des Silicons direkt am Flaschenkorken bei Raumtemperatur erfolgt.
- 20 **15.** Verfahren zur Herstellung eines Flaschenkorkens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein in einer geschlossenen Trommel rotierender Korken mit einem Silicon besprüht und **dadurch** an seiner Oberfläche benetzt wird, und das Silicon anschließend bei Raumtemperatur ausgehärtet wird.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 02 0684

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
D,Y	DE 101 47 626 A1 (WACKER-CHEMIE GMBH) 24. April 2003 (2003-04-24) * Absatz [0001] - Absatz [0009] * * Absatz [0016] - Absatz [0021] * * Absatz [0038] - Absatz [0040] * * Absatz [0057] * -----	1-15	B65D39/00 B67B1/03
Y	WO 02/094964 A (CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC; WOOD, WILL; BEAVERSON, NEIL) 28. November 2002 (2002-11-28) * Seite 3, Zeile 24 - Seite 5, Zeile 19 * * Seite 21, Zeile 6 - Seite 22, Zeile 17 * -----	1-10	
Y	US 2004/166345 A1 (WICHT CHARLES A) 26. August 2004 (2004-08-26) * Absatz [0011] - Absatz [0012] * * Absatz [0018] * -----	13-15	
Y	US 2003/102283 A1 (FOX ROBERT W) 5. Juni 2003 (2003-06-05) * Absatz [0037] * * Absatz [0047] * -----	11,12	
A	DE 19 27 397 A1 (GRANTS OF ST. JAMES'S LTD) 10. Dezember 1970 (1970-12-10) * das ganze Dokument * -----	1-10	B65D B67B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. Dezember 2005	Prüfer Appelt, L
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 02 0684

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-12-2005

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10147626 A1	24-04-2003	AT 296258 T	15-06-2005
		WO 03029130 A1	10-04-2003
		EP 1429989 A1	23-06-2004
		ES 2240820 T3	16-10-2005
		PT 1429989 T	31-08-2005
		US 2004241334 A1	02-12-2004
		ZA 200400560 A	01-11-2004
-----	-----	-----	-----
WO 02094964 A	28-11-2002	AT 286101 T	15-01-2005
		CA 2443526 A1	28-11-2002
		CN 1505673 A	16-06-2004
		DE 60202444 D1	03-02-2005
		EP 1362085 A2	19-11-2003
		ES 2236555 T3	16-07-2005
		HK 1059944 A1	23-09-2005
		JP 2004531615 T	14-10-2004
		PT 1362085 T	29-04-2005
		ZA 200308041 A	17-02-2004
-----	-----	-----	-----
US 2004166345 A1	26-08-2004	WO 2004076607 A2	10-09-2004
-----	-----	-----	-----
US 2003102283 A1	05-06-2003	KEINE	
-----	-----	-----	-----
DE 1927397 A1	10-12-1970	KEINE	
-----	-----	-----	-----

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82